

**Recording sheet for ink jet printers**

Patent Number: ☐ US4830911  
Publication date: 1989-05-16  
Inventor(s): KOJIMA YUTAKA (JP); OMORI TAKASHI (JP)  
Applicant(s): JUJO PAPER CO LTD (JP)  
Requested Patent: JP63115780  
Application Number: US19870024128 19870310  
Priority Number(s): JP19860262563 19861104  
IPC Classification: B41M5/00  
EC Classification: B41M5/00J6, D21H19/36, D21H19/58  
Equivalents: ☐ DE3707627, ☐ FR2605934, JP2667162B2

**Abstract**

This invention relates to a recording sheet for ink jet printers which gives an image by the use of an aqueous ink containing a water-soluble dye, coated or impregnated with either of or a mixture of two kinds of water-soluble polymers: one whose polymeric unit is alkylquaternaryammonium (meth)acrylate and the other whose polymer unit is alkylquaternaryammonium (meth)acrylamide, said water-soluble polymers containing not less than 50 mol % of a monomer represented by the following formula (1),



(I) where R represents hydrogen or methyl group; n is an integer from 1 to 3 inclusive; R1, R2 and R3 represent hydrogen or the same or different aliphatic alkyl group with 1 to 4 carbon atoms; X(-) represents an anion such as halogen ion, sulfate ion, alkylsulfate ion, alkyl- or aryl-sulfonate ion and acetate ion and Y represents oxygen or imino group.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-115780

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>B 41 M 5/00  
D 21 H 5/00

識別記号

庁内整理番号

B-6906-2H  
Z-7633-4L

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録用シート

⑯ 特 願 昭61-262563

⑰ 出 願 昭61(1986)11月4日

⑱ 発 明 者 小 島 裕 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 大 森 隆 志 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 十條製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 河澄 和夫

## 明 細 書

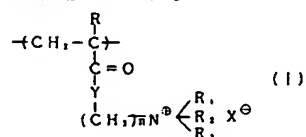
## 1. 発明の名称

インクジェット記録用シート

## 2. 特許請求の範囲

水溶性染料を含有した水性インクを用いて記録像を形成するインクジェット

(1) 記録用シートに於て、該シートが下記一般式(1)の下記構造式で示される単量体を主たる構成単位とした水溶性重合体、すなわち(a)(メタ)アクリル酸アルキル4級アンモニウム塩を骨格とした重合体あるいは、(b)(メタ)アクリルアミドアルキル4級アンモニウム塩を骨格とした重合体をそれぞれ単独でもしくは混合して支持体に塗工又は含浸してなることを特徴とするインクジェット記録用シート。



但し式中Rは水素又はメチル基、nは1~3の整数を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一もしくは異なっ

た、水素及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の脂肪族アルキル基をしめす。X<sup>⊖</sup>は陰イオンを表し、ハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等)、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン(メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン)、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンである。YはO又はNHを示す。

(2) 水溶性重合体が式(1)で示される単量体を80mol%以上含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用シート。

(3) 記録シートが合成シリカを含む塗工層を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のインクジェット記録用シート。

(4) 一般式(1)で示される単量体を主たる構成単位とした水溶性重合体を顔料100部に対し4~30重量部使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項記載のインクジェット記録用シート。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は記録紙上に形成された画像が高度に耐水化されたインクジェット記録用紙に関するものである。

〔従来の技術〕

一般にインクジェット記録は直径数十ミクロンの細孔からインクを加圧噴出させ、生成したインク微粒子により記録紙上にドット記録を行う方式である。細孔からの安定なインク噴出を確保する必要上通常の印刷インクのようにインク中に、顔料、樹脂等を含有させることが困難であり、一般に直接染料、酸性染料等の水溶性染料からなる低粘度の水性インクが用いられる。このためインクジェット記録は記録濃度、光沢、耐光性、耐水性等の記録品質が一般の印刷に比べ見劣りするものが当然と考えられていた。

しかしインクジェット記録方式の使用分野の拡大並びにカラープリンタの普及につれて記録時の性能即ち解像度、濃度、カラー色調のあざやかさなどは勿論のこと記録後の耐水性、耐光性等の保

ミノ基又は4級アンモニウム基を有するモノマーと疎水性モノマーとの共重合体からなる水不溶性ポリマーラテックス(特開昭57-36692号公報)、第4級アンモニウム塩型の導電剤(特開昭58-177390号公報)、ジアリルジアルキルアンモニウムハライド(特開昭59-20696号公報)、ジシアンジアミドホルマリン縮合物(特開昭59-146889号公報)、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム縮合物(特開昭60-49990号公報)、チオ尿素化合物(特開昭61-163886号公報)等が代表的なものである。更にこれらのカチオン性ポリマーと多価金属化合物との併用(特開昭59-106989号公報、特開昭60-187582号公報、特開昭61-14979号公報)も提案されている。

この方法による耐水化は、インク中の直接染料、酸性染料とこれらカチオン性ポリマーとの結合により、水に不溶性のコンプレックスが形成されることによるものである。

しかし、これらのカチオン性ポリマーを使用した記録シートには次のような欠点があった。

存性も要求されるようになった。

このうち記録の解像度、濃度、カラー色調のあざやかさの対策としては、特開昭55-51583号公報、同56-148583号公報、及び同56-148585号公報などでシリカ系顔料と水溶性高分子バインダーからなる塗料を $10\text{ g/m}^2$ 以上支持体に塗布することが提案されており、更に本発明者等は、特開昭59-185690号公報において支持体上に粒度分布(Rosin-Rammler 分布)の均等数 $n$ が1.10以上でありかつBET法による比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカと水溶性高分子バインダーを含む塗工層を設けることによって、一層鮮明なかつインク色再現性に優れた記録が得られることを提案した。

更にインクジェット記録画像を耐水化するためには、カチオン性ポリマーをその表面に含有する記録媒体に水性インクを印写する方法が提案されている。

カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリアリールビリジニウムハライド等のカチオンソープ(特開昭56-84992号公報)、3級ア

ポリエチレンイミン、ポリビニルビリジニウムハライド等のカチオンソープ、ジアリルジアルキルアンモニウムハライド、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム縮合物のようなカチオン性ポリマー等を使用した記録紙及びこれらのカチオン性ポリマーと多価金属化合物を併用した記録紙にインクジェット記録を施した場合、未添加の記録紙と比較して既して画像耐水性の大幅な向上は認められるが、インク中に含まれる染料の種類によって多少差はあるものの、全ての色あるいは特定の色について色相が変化し本来の色とは大きくかけはなれてしまったり(以下色ずれという)、あるいは明度が低くなって全体として暗くしずんだ感じの鮮明性に劣る画像しか得られない。これは、インク中の染料がカチオン性ポリマーと一緒に水不溶性のコンプレックスを生じる際、染料の集合状態が大巾に変化したり、大きな高分子錯体を作ってしまう結果、染料が本来有していた光の吸収スペクトルパターンが大きく変化する為であろうと考えられる。

カチオン性モノマーと疎水性モノマーからなる水不溶性塩基性ポリマーラテックスを含むインクジェット記録用紙を使用した場合、ラテックス化するのに必要な疎水性基のためかインク吸収性が悪く、ラテックス表面で捕捉されなかったインク中の染料は耐水化されず、全体として耐水性が不十分であり、又、ラテックスの粒界の反射のため画像が白っぽくなり、濃度の低い不鮮明な印象の画像となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

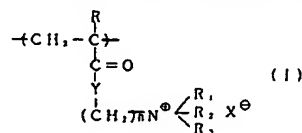
近年、一次発色によってカラー画像が容易に得られるというインクジェット記録の特性を活かした高速度高密度高精細のフルカラープリンタ、特に写真や印刷に比肩しうるピクトリアルカラープリンタも増えてきており、この分野で用いられる記録用シートは、インク吸収性はもちろんのこと、画像耐水性とともに画像の色再現性が特に優れたものが強く要望されている。

かかる現状に鑑み、本発明は、カラー記録における画像耐水性にすぐれ、かつ画像の色再現に優

れた鮮明な画像が得られるインクジェット記録用シートを提供するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、叙上の課題を解決するものであり、水溶性染料を含有した水性インキを用いて記録像を形成するインクジェット記録用シートに於て、該シートが下記式(1)の構造式で示される単量体を主たる構成単位とした水溶性重合体すなわち、(a)(メタ)アクリル酸アルキル4級アンモニウム塩を骨格とした重合体を支持体に単独でもしくは混合して塗工又は含浸せしめてなるものとする事によってカラー記録画像の耐水化とともに、色再現性に特に優れた鮮やかなカラー画像が得られることを見出し本発明を完成した。



但し式中、Rは水素又はメチル基、nは1～3の整数を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同一もしくは異なった水素及びC1～C4の脂肪族アルキル基を

示す。X<sup>⊖</sup>は陰イオンを表し、ハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等)、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン(メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン)、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンである。YはO又はNHである。

本発明で使用する水溶性重合体は式(1)に示す(メタ)アクリル酸アルキルあるいは(メタ)アクリル酸アミドアルキルの4級アンモニウム化物の重合体あるいは共重合体であり、共重合体である場合は上記4級アンモニウム化物を50モル%以上含有することが好ましく、80モル%以上含有することが更に好ましい。水溶性高分子中に於ける上記4級化物の割合が50モル%よりも低いと画像耐水性や色再現性が低下する。

上記4級化物以外の単量体は、非イオン性もしくはカチオン性の上記4級化物と共重合可能なものであればよく、例えばエチレン、ブタジエン、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸低級エステル、(メタ)アクリル酸アルキルアミン、(メ

タ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル及びアクリルアミドアルキルアミン、ビニルピリジン等の1種以上を共重合体の水溶性を損わない範囲で重合する。

本発明の第4級アンモニウム塩型カチオン性重合体あるいは共重合体は、3級アミノ基を有するモノマーを重合させた後アルキル化剤で4級化するか4級アンモニウム塩型モノマーを直接重合あるいは共重合させることにより得られる。重合法としては、ラジカル重合開始剤あるいはレドックス系重合剤を使用して水溶液重合法や、有機溶媒中にモノマー水溶液を乳化あるいは分散させて行う逆相乳化重合法や逆相懸濁重合法、更にモノマーは溶解するが重合体は溶解しない有機溶媒中で重合を行う沈殿重合法等の通常の方法である。

本発明の水溶性カチオン性重合体あるいは共重合体の使用量は、支持体への含有のさせ方、顔料やバインダーの種類や量によって異なるが、少なくとも噴射されるインク中の染料と等しい化学当量が必要であり、通常染料の化学当量の1.5倍

程度が適当である。多量に使用しても弊害は殆んどないが、経済的でない。

記録シートは通常、その表面に顔料、バインダー及び添加剤等からなる塗工層が設けられている。

顔料としては、シリカ、合成珪酸塩、タルク、カオリン、クレイ、重質又は軽質炭酸カルシウム、その他の炭酸塩、酸性白土、水酸化アルミニウム、ケイソウ土、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、尿素ホルマリン樹脂粉末、エチレン樹脂微粉末、スチレン樹脂微粉末等であり、これらを混合して使用することもできる。

バインダーとしては、PVA、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、その他のでんぷん誘導体、ゼラチン、カゼイン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、その他のセルロース誘導体、ポリビニールピロリドン等を単独あるいは併用して使用する。更に接着剤としては、スチレン・ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビ

バインダーが少なすぎると接着力が不足して粉落ちがおこり、多すぎると顔料の効果がなくなり、インクの吸収が悪くなって画像のベタツキやインクの不規則な拡散により鮮明性が損われる。本発明の4級アンモニウム塩型ポリマー(a),(b)が上記割合より少ないと画像耐水性の向上度が不十分となり易く、多いとインクの色相が変化したり明度が低くなる等色再現性が不十分となる傾向になる。

本発明で使用する4級アンモニウム塩型ポリマー(a),(b)の塗布量又は含浸量は固形分としては0.05～2.5g/m<sup>2</sup> 好ましくは0.1～1.5g/m<sup>2</sup> で十分な画像耐水効果が発現される。塗料の塗布方法としては従来法をそのまま用いることが可能である。即ち、サイズプレス、ゲートローラーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、スプレー等が利用でき、塗料全体の塗布量が多ければオフマシン塗工で行い、少なければオンマシン塗工が可能である。

#### (作 用)

本発明で使用する4級アンモニウム塩型ポリマ

ニル共重合などのラテックス類も使用可能である。

添加剤としては、顔料分散剤、界面活性剤、消泡剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、粘度調節剤、バインダーの架橋耐水化剤等が必要に応じて適宜使用される。

上記のうち顔料としてはシリカ系のものが良く、なかでも二酸化珪素を主成分とする湿式法による無定形合成シリカが好適であり、これに水溶性高分子バインダーとしてPVA(ポリビニールアルコール)を組合わせたものが、画像の濃度、鮮明性の点で特に好ましいものである。

顔料と水溶性高分子バインダーと本発明の4級アンモニウム塩型ポリマー(a),(b)との使用割合は、要望されるインクジェット記録用シートの性能に応じて適宜決定し得るものであるが、固形分重量で顔料100部に対して、好ましくは水溶性高分子バインダーが10～40部、より好ましくは15～30部であり、本発明の4級アンモニウム塩型ポリマー(a),(b)が好ましくは1～50部、より好ましくは2～15部である。水溶性高分子

ー(a),(b)が画像の耐水性とともに色再現性に優れた効果を発揮する理由は明らかではないが概ね次のように考えられる。一般にカチオン性ポリマーとインクジェット染料との結合は主としてイオン結合である。しかし、ポリマーの化学構造やポリマーの形と大きさによってとりうるそのコンフォメーション、及びポリマーのカチオン性の強さとカチオン基の分子中における密度等の要因が、ポリマーと染料との結合のしかたに大きな影響を与えており、そのことがインク色再現性や耐水性の良否に繋がっているものと考えられる。

即ち、強い耐水性を得るには、染料がカチオン性ポリマーと強力に結合するとともに、できたコンプレックスが水により記録層から容易に脱離しないものでなければならない。

染料とカチオン性ポリマーが強力に結合するためには、使用状態に於て解離する強さを有するカチオン基が分子中に多数存在し、且つそのカチオン基に染料が接近し得る構造を有している必要がある。更に、ポリマーのコンフォメーションによ

って染料がポリマーに取り囲まれたり、ポリマーが三次元網目構造をとる場合はその網目構造中に染料が取り込まれることによっても耐水性が得られる。

一方、強力なイオン結合や、ポリマー分子による染料の取り囲み、更にポリマー中の疎水性基や置換基の影響等により染料の分散状態が変化すると、染料が本来もっていた反射スペクトルや吸収スペクトルが変化して、鮮明性や色ずれが発生する。

本発明の4級アンモニウム塩型ポリマーは、カチオン基が高密度で存在し、更にエステル基あるいはアミド基とカチオン基の位置関係によって染料をしっかりと捕捉して耐水性を向上させる一方、水溶性の線状高分子であって三次元網目構造を取ったり、疎水性基や置換基の存在による染料の分散集合状態の変化が殆んどないため色ずれも極めて僅かに抑制されているものと考えられる。

#### (実施例)

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 合成例3 (化合物C)

単量体としてメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド110gを用いた他は合成例1と同じ条件で重合して化合物Cを得た。

#### 合成例4 (化合物D)

蒸留水324gにセチルトリメチルアンモニウムクロライド24g、10%ポリビニルアルコール水溶液1.0gを加え窒素置換し、ついでβ-メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド67.4g、スチレン3.2gを加えて攪拌乳化する。60℃に達したら1%過硫酸カリウム水溶液2.9gと亜硫酸水素ナトリウム0.2gを加えて5時間重合した。反応終了後アセトンを加えて重合物を分離洗浄して減圧乾燥して粉末状重合物を得た。

#### 合成例5~7 (化合物F、G、H)

単量体としてβ-メタクロイルオキシエチルジメチルエビクロルヒドリアルンモニウムクロライド163.5g、β-メタクロイルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド162.7g

実施例中の部及び%は特にことわらないかぎり重量部及び重量%を表す。

#### 合成例1 (化合物A)

ジメチルアミノエチルメタクリレートを塩化メチルで4級化した、β-メタクロイルオキシトリメチルアンモニウムクロライド103gをイオン交換水110gに溶解し、エチレンジアミン0.14g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.23g、ポリオキシエチレンノニルエーテルの1%水溶液0.3gを混合した。窒素置換を行った後1%過硫酸カリウム5.3g、2%テトラメチルエチレンジアミン8.24gを加えて40℃で4時間反応させ更に60℃で2時間反応させた。反応終了後アセトンを加えて重合物を分離洗浄して減圧乾燥して粉末状重合物を得た。

#### 合成例2 (化合物B)

単量体としてジメチルアミノエチルメタクリレートにジメチル硫酸で4級化したもの140gを用いた他は合成例1と同じ条件で重合して化合物Bを得た。

及び4-ビニル-N-ベンジルピリジニウムクロライド116gを夫々用いた他は合成例1と同じ条件で重合して化合物F、G及びHを得た。

#### 合成例8 (化合物M)

脱気水1200gにβ-メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド101.7gを溶解し窒素雰囲気下60℃に加熱、ついでスチレン51.03gジビニルベンゼン2.8gを加えた。脱気水3.8mlに2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩5.42gを溶解した溶液を加え、加熱攪拌を3時間続けた後、この混合物を25℃に冷却し、13%固形分で17.5cpsの溶液粘度を有する重合体を得た。

尚、ポリマーのカチオン化度の測定法及び、得られた記録紙の品質テスト法は次の通りである。

(1)カチオン化度：本実施例に用いた各カチオン性ポリマーのカチオン化度は、コロイド滴定法によりその規定度を求めることによって得た。ポリマー1%溶液1mlを正確にとり、純水20ml、酢酸2ml、トルイジンブルー指示薬2滴をそれ

ぞれ加えた。これを、1/400規定PVSK(ポリビニール硫酸カリウム)溶液で滴定した。カチオン性ポリマーの性質を比較する場合の各カチオン性ポリマーの実施例における使用量は、塗料中のカチオン量が一定となるように、測定された規定度に反比例させた。

(2)記録濃度と画像耐水性：記録濃度と画像耐水性はインクスポット法により得た記録画像で試験した。インクスポット法は、直径約8mmのガラス棒の切断面に着けたインクを記録紙に直接付着させ、ただちにインク面上に吸収紙を被せ余剰のインクを除くことによって画像を得る方法である。

この方法は、記録面の性質によって噴射したインクのドット径が変化し、記録部と非記録部の割合が変わるためにおこる、測色に対する影響を除去することができる特徴を有する。インクは、市販のインクジェットプリンタ(シャープ(株)社製インクジェットカラーイメージプリンター IO-700)用インクのシアン、マゼンタ、イエローの3原色を使用した。

明性と色ずれは次式で表わされる。

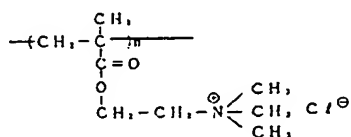
$$\text{鮮明性} : \Delta H^* = H_s^* - H_o^*$$

$$\text{色ずれ} : \Delta S^* = S_s^* - S_o^*$$

各色の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ はインクスポット法にて得た記録部を色差計(日本電色工業(株)製Z80測色色差計)にて測定した。明度、色相、彩度及び色相差と彩度差即ち色ずれと鮮明性の値は各測定値より上式にあてはめて求めた。これらの評価方法としては、ブランクに対して色相差の絶対値が小さい程色ずれが小さく、彩度差がプラスの値で大きい程鮮明な画像を得られることを示す。

次に本発明及び本発明の効果を明瞭に示す為の比較に使用したカチオン性ポリマーの構造を示す。本発明のカチオン性ポリマー

化合物(A)



このようにしてえた記録画像物について反射濃度計(マクベス社製RD915)により各色の記録濃度を測定した。画像耐水性は、インクスポット法にて記録したものを24時間常温の市水に浸漬し、浸漬前後の濃度変化を浸漬前の濃度に対する割合、即ち退色率(%)で表わした。

(3)画像の鮮明性と色ずれ：本発明においては、画像の鮮明性と色ずれを評価する尺度として彩度差と色相差を用いた。色は色の3属性即ち、明度、色相、彩度で表され、CIE(国際照明委員会)の推奨する知覚的にほぼ等歩度をもつ $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 表色系を用いれば、これは次のように示される。

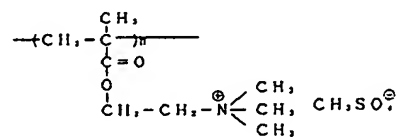
$$\text{明度} : L^*$$

$$\text{色相} : H^* \quad H^* = \tan^{-1} \left( \frac{b^*}{a^*} \right)$$

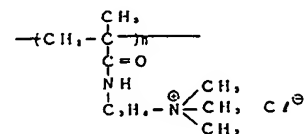
$$\text{彩度} : S^* \quad S^* = C^*/L^* : C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

ブランク紙と記録画像の色をそれぞれ $L_o^*$ 、 $a_o^*$ 、 $b_o^*$ 及び、 $L_s^*$ 、 $a_s^*$ 、 $b_s^*$ とし、上式で計算したブランク紙と画像記録部の明度、色相、彩度を $L_o^*$ 、 $H_o^*$ 、 $S_o^*$ 及び $L_s^*$ 、 $H_s^*$ 、 $S_s^*$ とすれば、鮮

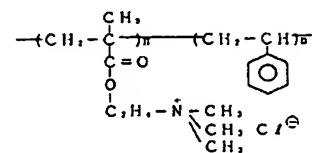
化合物(B)



化合物(C)

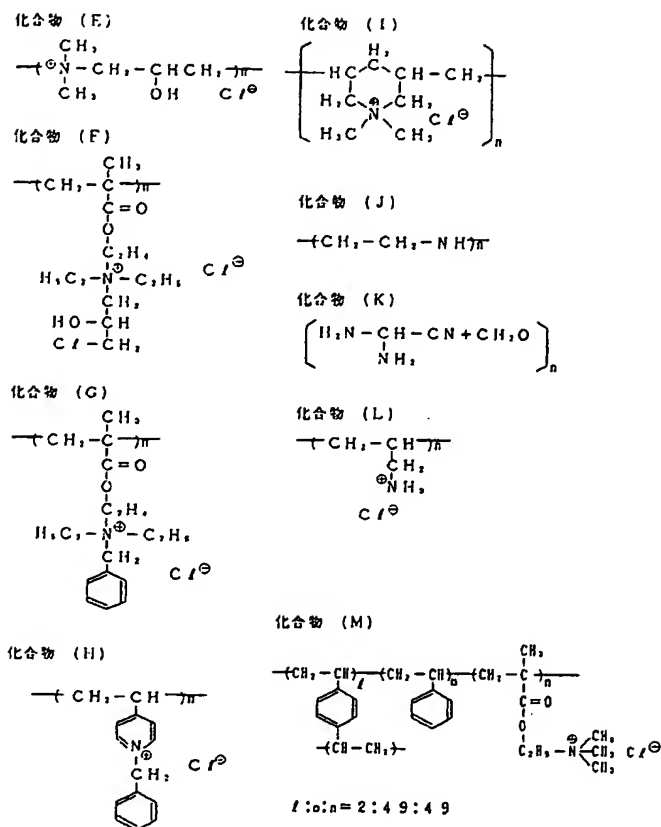


化合物(D)



$$n : m = 9 : 1$$

本発明外のカチオン性ポリマー



製)に通してインクジェット記録用紙を得た。この記録用紙にインクスポット法で画像を作成し、記録濃度、色ずれ及び耐水性を測定した。

結果は表-1に示したが、標準とした比較例1の結果と比較すれば、24時間水に浸漬後も画像の退色はみられず、 $\Delta H^*$  でみた色ずれは各色とも0.05以内で色ずれはなく、 $\Delta S^*$  でみた色の鮮明性はわずかではあるがプラスの方向にあるので、標準より鮮やかになっている。

#### (実施例2~4)

実施例1において、化合物(A)の対イオンを硫酸メチルイオンにかえた化合物(B)の18%水溶液31部及び $\beta$ -メタクロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド〔化合物(C)〕の20%水溶液29.1部及び $\beta$ -メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド9モルとスチレン1モルの共重合体〔化合物(D)〕の20%水溶液22.3部を夫々使用した外は実施例1と同様にして記録用シートを得た。表-1に示した如く、これらのシートを用いて得られた

#### (実施例1)

顔料として比表面積220 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均凝集径2.5ミクロン、Rosin-Rammler分布の均等数 $n=1.3$ の合成シリカ17%スラリー500部に、バインダーとして完全ケン化ポリビニールアルコール(クラレ(株)製PVA117)の10%水溶液150部を混合し水を加えて固形分濃度15.4%の塗料を調製した。この塗料1000部にたいしポリカチオンとして $\beta$ -メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド重合体〔化合物(A)〕の20%水溶液36部を添加した。支持体は、フリーネス350mlのLBKP80部およびフリーネス400mlのNBKP20部から成る原料パルプに、軽質炭酸カルシウム粉体(白石工業(株)製PC)を20部添加し、長網マシンで抄造した坪量60 $\text{g}/\text{m}^2$ の中性サイズ紙を用いた。この支持体上に前記の各混合塗料を塗布量が約10 $\text{g}/\text{m}^2$ になるようにワイヤーバーで塗布した。更にこれらの紙のベック平滑度が100秒になるようにテストカレンダー(由利ロール(株)社

記録画像の耐水性、濃度、色ずれ及び色の鮮明性は実施例1と同じく優れたものであった。

#### (比較例1)

支持体上に塗布する塗料中にポリカチオンを全く含まない以外は実施例1と同様にして得たシートを比較用記録シートとした。このシートを用いて記録したインクスポット法による画像の色ずれ、鮮明性、濃度はポリカチオンの性能を比較する為の基準である。

#### (比較例2~9)

実施例1において、本発明の化合物(A)に代えて、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体(化合物(E)、日華化学工業(株)製、ネオフィックスREY)、有機導電剤であり、本発明外の置換基を有するメタクリル酸エチルの4級アンモニウム塩重合体である化合物(F)、(G)及びベンジルビニルピリジン重合体である化合物(H)、更にポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド(化合物(I)、日東紡(株)製、PAS-H10L)、ポリエチレンイミン(化合物(J)、日本



触媒化学工業(株)製、エポミンP1000)、ジシアンジアミドホルマリン縮合物(化合物(K)、日華化学工業(株)製、ネオフィックスFY)、ポリアリルアミン塩酸塩(化合物(L)、日東紡(株)製、PAA-HCLH)及び水不溶性塩基性ラテックス(化合物(M))を測定されたカチオン化度に基づきそれぞれ表-1に示す割合で添加した塗料を用いた外は実施例1と同様にして得た記録用シートを比較例2~10とした。

これらのシートにインクスポット法で形成した記録画像の色ずれ、鮮明性、濃度、耐水性に関する測定結果は表-1に示した。各比較例ともカチオン性ポリマーを使用することで、使用しない場合に比べて耐水性は改善されており、特に比較例5,6は本発明と同等若しくはそれ以上の耐水性を有している。然いずれの場合も色ずれがおきており、特に本発明と類似した構造であるが、側鎖に強い親水基を有していたり、大きな疎水基を有している比較例3及び4が悪い。比較例10の塩基性ラテックスは予測に反し画像濃度及び耐水性

結果を表-2に示した。

表-2によれば、本発明の化合物を使用したものは、何もカチオン性ポリマーを使用しない比較例10に比べても色ずれがなく、鮮明さが増大しているのに対し、本発明外の化合物(G)を使用した場合は耐水性、色ずれ、鮮明性がともに本発明化合物の使用したものより劣っている。

#### (実施例6)

本発明の化合物(A)の塗料中への添加量による効果をみるために、シリカとポリビニルアルコール100重量部に対し、本発明の化合物(A)を1, 3, 5, 10, 30, 50重量部それぞれ添加し、実施例1と同様に記録シートを作成し、評価し結果を表-2に示した。表-2から明らかなように本発明の化合物は比較的少量の使用で強力な画像耐水性を示し、且つ多量に使用した場合も色ずれがおこったり鮮明性を損うことがなかった。

(以下余白)

が悪いが、これは表-1に表示されていないが塗布面の疎水性が強くインク受理性及びインク吸収性が悪いことが関係していると考えられる。

#### (実施例5)

支持体上に塗布する塗料用顔料として軽質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、PX)の50%スラリー170部に、PVAバインダー10%水溶液150部を混合し水を加えて固形分濃度31.25%の塗料とし、本発明の化合物(A)の20%水溶液12部を加えて調製したものを塗布量が約30g/m<sup>2</sup>になるようにした外は同様にして記録用シートを得た。

#### (比較例10~11)

実施例5において、塗料中にカチオン性ポリマーを含有しない塗料を使用したもの及び、塗料中に化合物(A)のかわりに化合物(G)を加えた塗料を使用した外は実施例5と同様に夫々記録用シートを作成し比較例10,11とした。

これらのシート及び実施例5で作成したシートについてインクスポット法で形成した画像の測定

表 - 1

|                           |       | 比較例   |       |       |      | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           |       | 1     | 1     | 2     | 3    | 4     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| ポリマー化合物                   |       | 未添加   | (A)   | (B)   | (C)  | (D)   | (E)   | (F)   | (G)   | (H)   | (I)   | (J)   | (K)   | (L)   | (M)   |
| mg当量 / 1g ポリマー            |       | —     | 4.57  | 3.63  | 4.76 | 4.66  | 7.37  | 3.31  | 2.88  | 4.02  | 4.23  | 20.99 | 3.93  | 9.21  | 2.94  |
| 染料配合物 <sup>(*)</sup>      | シリカ   | 85部   | 85.0部 | "     | "    | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     |
|                           | PVA   | 15部   | 15.0部 | "     | "    | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     | "     |
|                           | ポリマー  | —     | 4.88部 | 5.89  | 4.49 | 4.59  | 2.90  | 6.46  | 7.43  | 5.32  | 5.06  | 1.02  | 5.44  | 2.32  | 7.27  |
| 画像濃度<br>(O.D)             | シアン   | 1.77  | 1.75  | 1.75  | 1.79 | 1.73  | 1.84  | 1.91  | 1.71  | 1.88  | 1.80  | 1.80  | 1.75  | 1.72  | 1.38  |
|                           | マゼンタ  | 1.74  | 1.70  | 1.80  | 1.79 | 1.78  | 1.80  | 1.81  | 1.75  | 1.85  | 1.72  | 1.68  | 1.77  | 1.74  | 1.40  |
|                           | イエロー  | 1.57  | 1.63  | 1.60  | 1.60 | 1.56  | 1.66  | 1.74  | 1.60  | 1.64  | 1.62  | 1.54  | 1.62  | 1.66  | 1.25  |
| 耐水性                       | シアン   | 91.0% | 0.0   | -3.2  | -1.7 | -3.0  | 43.5  | 10.6  | 69.8  | 7.4   | 6.1   | 62.8  | -0.5  | -2.3  | 63.1  |
|                           | マゼンタ  | 88.5% | 7.6   | 7.9   | 9.8  | 8.3   | 83.3  | 52.5  | 80.9  | 2.7   | 17.0  | 80.4  | 37.9  | 46.4  | 72.1  |
|                           | イエロー  | 77.1% | -1.9  | 1.2   | 2.4  | 2.1   | 36.1  | 0.5   | 40.0  | -5.2  | 5.4   | 53.9  | -1.7  | 6.0   | 64.7  |
| 色ずれ<br>(ΔH <sup>°</sup> ) | シアン   | 0.00  | -0.01 | 0.00  | 0.03 | 0.04  | -0.22 | -0.25 | -0.17 | -0.28 | -0.25 | -0.31 | -0.30 | -0.25 | -0.04 |
|                           | マゼンタ  | 0.00  | 0.03  | 0.01  | 0.03 | 0.01  | -0.09 | -0.17 | -0.10 | -0.22 | -0.33 | -0.41 | -0.25 | -0.37 | -0.01 |
|                           | イエロー  | 0.00  | 0.04  | -0.02 | 0.00 | -0.03 | -0.97 | -2.01 | -2.11 | -2.11 | -0.17 | -0.15 | -0.18 | -0.18 | -0.07 |
|                           | 合計    | 0.00  | 0.08  | 0.03  | 0.06 | 0.08  | 1.27  | 2.43  | 3.38  | 3.61  | 0.75  | 0.37  | 0.73  | 5.76  | 6.12  |
|                           | (絶対値) |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 鮮明性<br>(ΔS <sup>°</sup> ) | シアン   | 0.00  | 0.12  | 0.14  | 0.10 | 0.15  | 0.13  | 0.03  | 0.05  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | -0.15 | 0.11  | -0.09 |
|                           | マゼンタ  | 0.00  | 0.18  | 0.09  | 0.11 | 0.08  | 0.01  | 0.01  | -0.05 | 0.10  | 0.07  | 0.03  | -0.12 | 0.04  | -0.05 |
|                           | イエロー  | 0.00  | 0.07  | 0.13  | 0.09 | 0.10  | 0.03  | 0.05  | -0.03 | 0.04  | 0.03  | 0.02  | 0.03  | 0.04  | -0.07 |
|                           | 合計    | 0.00  | 0.37  | 0.36  | 0.30 | 0.33  | 0.17  | 0.09  | -0.03 | 0.16  | 0.13  | 0.08  | -0.24 | 0.19  | -0.21 |
|                           | (絶対値) |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

(注) \*1: 部は固形分量部

\*2: 耐水性は浸漬による退色率(%)で表示。従ってマイナス(-)の値は浸漬により染色化することを示す。

表 - 2

|                      |         | 実施例   |      |       | 比較例  |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
|----------------------|---------|-------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---|---|---|---|
|                      |         | 5     | 11   | 12    | 5    |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| ポリマー化合物              |         | (A)   | 未添加  | (G)   | (A)  |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| mg当量 / 1g ポリマー       |         | 4.57  | —    | 2.88  | 4.57 |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| 染料配合物 <sup>(*)</sup> | 炭酸カルシウム | 85部   | "    | "     | シリカ  | 85   | "     | "     | "     | "     | "     | " | " | " | " |
|                      | PVA     | 15部   | "    | "     | 15   | "    | "     | "     | "     | "     | "     | " | " | " | " |
|                      | ポリマー    | 2.4部  | —    | 3.81  | 0    | 1    | 3     | 5     | 10    | 30    | 50    |   |   |   |   |
|                      |         |       |      |       |      |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| 画像濃度<br>(O.D)        | シアン     | 1.01  | 1.12 | 0.98  | 1.76 | 1.76 | 1.76  | 1.76  | 1.81  | 1.84  | 1.87  |   |   |   |   |
|                      | マゼンタ    | 1.11  | 1.03 | 1.09  | 1.75 | 1.74 | 1.70  | 1.71  | 1.73  | 1.79  | 1.74  |   |   |   |   |
|                      | イエロー    | 1.06  | 1.08 | 1.06  | 1.58 | 1.58 | 1.58  | 1.62  | 1.66  | 1.69  | 1.65  |   |   |   |   |
|                      |         |       |      |       |      |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| 耐水性                  | シアン     | 0.3%  | 93.6 | 65.6  | 89.8 | 43.5 | 10.6  | 2.3   | -2.0  | -5.2  | -7.3  |   |   |   |   |
|                      | マゼンタ    | 9.3%  | 89.5 | 66.6  | 91.5 | 61.9 | 48.9  | 10.8  | 4.4   | -1.0  | -1.1  |   |   |   |   |
|                      | イエロー    | 0.9%  | 80.2 | 59.7  | 72.3 | 31.9 | 11.2  | -0.2  | -1.8  | -5.7  | -1.5  |   |   |   |   |
|                      |         |       |      |       |      |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| 色ずれ                  | シアン     | -0.08 | 0.00 | -0.25 | 0.00 | 0.00 | -0.02 | -0.05 | -0.05 | -0.06 | -0.04 |   |   |   |   |
|                      | マゼンタ    | -0.04 | 0.00 | -0.10 | 0.00 | 0.01 | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.03  | 0.05  |   |   |   |   |
|                      | イエロー    | -0.02 | 0.00 | -3.43 | 0.00 | 0.02 | 0.05  | 0.07  | 0.08  | 0.07  | 0.07  |   |   |   |   |
|                      | 合計      | 0.14  | 0.00 | 3.78  | 0.00 | 0.03 | 0.09  | 0.14  | 0.16  | 0.16  | 0.16  |   |   |   |   |
|                      | (絶対値)   |       |      |       |      |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |
| 鮮明性                  | シアン     | -0.15 | 0.00 | -0.77 | 0.00 | 0.04 | 0.12  | 0.15  | 0.18  | 0.19  | 0.13  |   |   |   |   |
|                      | マゼンタ    | -0.11 | 0.00 | -0.96 | 0.00 | 0.02 | 0.09  | 0.15  | 0.17  | 0.21  | 0.22  |   |   |   |   |
|                      | イエロー    | +0.14 | 0.00 | -3.41 | 0.00 | 0.02 | 0.05  | 0.06  | 0.08  | 0.10  | 0.09  |   |   |   |   |
|                      | 合計      | -0.12 | 0.00 | -5.14 | 0.00 | 0.08 | 0.26  | 0.36  | 0.41  | 0.50  | 0.44  |   |   |   |   |
|                      | (絶対値)   |       |      |       |      |      |       |       |       |       |       |   |   |   |   |

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明によれば、インク吸収性が良く高い画像濃度、極めて優れた画像耐水性とともに、色ずれがなく且つ鮮明な画像が得られるので、高密度高精細のフルカラープリンターに使用すれば、原画像の色再現性に優れたインクジェット記録を得ることができる。

特許出願人

十條製紙株式会社

代 理 人

弁理士 河 澄 和 夫

